

Iontranszport különböző porozitású és nedvességtartalmú talajokban

VARRÓ TIBOR, FILEP GYÖRGY és RÉDLY LÁSZLÓNÉ

KLTE Izotóp és Kolloidkémiai Laboratóriuma, Debrecen, Agrártudományi Egyetem,
Debrecen és MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talajok oldható komponenseinek mozgása és eloszlása, a konvekció, a szorpció és a diffúzió következménye. Az összetett anyagmozgás általános egyenlete [11]

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{\gamma}{p} \cdot \frac{da}{dt} - u \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

ahol

c = az anyag koncentrációja (mol/dm^3) a vonatkoztatási ponttól mért x méter távolságban;

t = az anyagtranszport időtartama (s);

D = a diffúziós együttható (m^2/s);

γ = a talaj térfogattömege (g/dm^3);

p = az egységnyi térfogatú talajra eső porozitás (dimenzió nélkül);

a = a fajlagos adszorbeált anyagmennyiség (mol/g);

u = a konvekció sebessége (m/s).

Lineáris izoterma feltételei mellett az (1) egyenlet egyszerűbb alakra hozható. Ekkor

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{1+q} \cdot \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{u}{1+q} \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (2)$$

ahol q a megoszlási együttható

$$q = \frac{\gamma}{p} \cdot \frac{a}{c}. \quad (3)$$

A (2) összefüggés a konvekcióval egybekötött lineáris diffúzió egyenlete [11], amely visszavezethető a Fick-féle második törvényre [7, 9], azaz

$$\frac{dc}{dt} = D_{\text{eff}} \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (4)$$

ahol D_{eff} = az effektív diffúziós együttható, amely a talaj pórusaiban a szorpció, a konvekció és a diffúzió hatására lejátszódó összetett transzportfolyamatra jellemző.

Az effektív diffúziós együttható értékét egy adott ion esetén is számos tényező befolyásolja. Így pl.:

- a talaj nedvességtartalma,
- a talaj szerkezete, póruseloszlása, ill. az ezekről függő labirintusfaktor,
- a diffúzibilis ion oldatbeli koncentrációja, s az adott térben kialakult koncentrációgradiens,
- a diffúzibilis ion és a talaj szilárd fázisa közötti kölcsönhatások, valamint
- a közeg pH-ja és
- a hőmérséklet [1, 2, 3, 5, 9, 12, 13, 16, 24].

Munkánk során a Na^+ -, Cs^+ -, Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionok effektív diffúziós együtthatóját határoztuk meg eredeti szerkezetű talajokban, s vizsgáltuk az iontranszport függését a talaj anyagi minőségétől, póruseloszlásától és nedvességtartalmától. Vizsgálati körülményeink között a konvekció elhanyagolható volt. Így az iontranszportot (s az effektív diffúziós együtthatót) alapvetően a szorpció és a diffúzió mértéke határozta meg, vagyis

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1+q}. \quad (5)$$

Anyag és módszer

Kísérleteinkhez négy mintavételi helyről származó, egymástól eltérő fizikai és kémiai tulajdonságú talajokat választottunk:

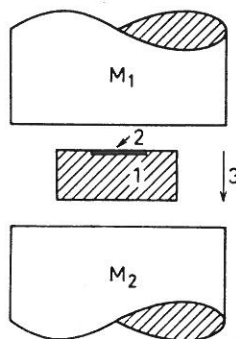
1. Karbonátos humuszos homok, A-szint (0—5 cm), Órbottyán
2. Alföldi mészlepedékes csernozjom, A-szint (3—8 cm), Debrecen
3. Kérges réti szolonyec, B₁-szint (8—13 cm), Hortobágy
4. Típusos réti talaj, B-szint (30—35 cm), Karcag.

Mind a négy mintavételi helyről egy-egy bolygatott és több párhuzamos bolygatatlan mintát gyűjtöttünk. A minták fizikai, kémiai és vízgazdálkodási jellemzőit a szokásos módszerekkel [6, 19, 20] határoztuk meg.

A bolygatatlan mintákat részint a talaj természetes ülepedettségi állapotában, részint helyszíni tömörítés vagy lazítás után vettük azért, hogy ugyanazt a talajt kétféle tömődöttségi állapotban, egymástól eltérő póruseloszlás mellett tanulmányozhassuk. A hortobágyi mintánál ezt nem sikerült elérni, a variánsok térfogattömege gyakorlatilag azonos volt. A minták egy részét, laboratóriumban, a szabadföldi vízkapacitásnak ($VK_{sz} = 2,5$ pF) megfelelő nedvességre, a másik részét pedig $0,5 VK_{sz}$ nedvességtartalomra állítottuk be. A $0,5 VK_{sz}$ -értéket a vízkapacitásig nedvesített talajok szárításával közelítettük meg. A szárítást — a mintavevő hengerek alsó és felső fedőlapjának levételével — a kívántnál valamivel kisebb nedvességtartalomig folytattuk szobahőmérsékleten. A $0,5 VK_{sz}$ pontos beállítása ezután, a henger alá és tetejére helyezett nedves szűrőpapír segítségével történt. A talaj megfelelő nedvességtartalmának elérésekor, mind a VK_{sz} , mind a $0,5 VK_{sz}$ nedvességi állapotú hengerek mindkét végét

leparaffinoztuk. A diffúziós méréseket az egyenletes nedvességeloszlás beállta (a minták mintegy kétheti állása) után végeztük.

A talajok térfogattömegét, összes porozitását, vízgazdálkodási jellemzőit (VK_{\max} , VK_{sz} , HV), szivárgási tényezőjét (K) és póruseloszlását a vonatkozó szabvány [20] előírásai szerint vizsgáltuk. Az ásványi összetétel megállapítása röntgendiffrakcióval történt.



1. ábra

A mérés elve. 1: talajminta; 2: radioaktív izotóppal jelzett talajréteg; 3: anyagmozgás iránya; M_1 és M_2 : a szcintillációs mérőfejek

A ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{45}Ca és ^{35}S radioaktív izotópokkal nyomjelzett ionok diffúziós együtthatóit sugárbiszorpciós módszerrel határoztuk meg. A rézhengerekbe zárt bolygatatlan talajmintákból vett 0,3—3 mm vastag szeleteket 1 cm belső átmérőjű alumínium mintatartó hengerekbe juttattuk. A hengereket egyik oldalon stiroflex fóliával és műanyag ragasztószalaggal zártuk, majd a megfelelő radioaktív izotóp oldatából néhány tized mikrolitert vittünk a talaj felületére. Végül a hengert felül is zártuk stiroflex fóliával, s 25 °C-on termosztált mérőrendszerbe helyeztük. A radioaktív sugárzás intenzitását a minta két oldalán, az első 2 órában percenként, majd további 10—30 óráig 10 percenként mértük. A vizsgálatokat a VARRÓ és munkatársai [21, 22, 23] által kifejlesztett „kétmérőfejes” megoldással végeztük (1. ábra). Az alumínium henger és a benne lévő talajminta magassága ^{22}Na -izotóppal történő mérésnél 3 mm, ^{137}Cs -izotóp használatkor 1 mm, a ^{45}Ca és ^{35}S esetén pedig 0,3 mm volt.

A fentiek szerinti sugárbiszorpciós vizsgálatok értékeléséhez a (4) összefüggés alábbi formája alkalmazható:

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = A \exp \left[-\frac{D_{\text{eff}} \pi^2 t}{l^2} \right], \quad (6)$$

ahol

I_1 és I_2 = a talajréteg egyik, illetve másik oldalán mért radioaktív sugárzás intenzitása;

A = konstans (értékét a talajok béta-sugárabszorpciós együtthatója szabja meg);

l = a talajminta vastagsága [10].

Ha az anyagtranszport különböző sebességű részfolyamatokra bontható, nem lehet egyetlen effektív diffúziós együtthatóval jellemezni. Ekkor a (6) egyenlet a következő alakot ölti:

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = A_1 \exp \left[-\frac{D_1 \pi^2 t}{l^2} \right] + A_2 \exp \left[-\frac{D_2 \pi^2 t}{l^2} \right] + \dots, \quad (7)$$

melyben D_1 = a gyorsabban, D_2 = a lassabban lejátszódó anyagmozgást jellemző effektív diffúziós együttható.

Eredmények és értékelés

A talajminták néhány fizikai és vízgazdálkodási jellemzője az 1. és 2. táblázatban, az agyagfrakció ásványösszetétele pedig a 3. táblázatban látható. Az adatok jól érzékeltetik a talajok vízgazdálkodásában, mechanikai összetételében, humusztartalmában, kémhatásában és adszorpcióképességében fennálló különbségeket. Szembetűnő, hogy a térfogattömeg változásakor a hidraulikus vezetőképesség (K cm/nap), az összes porozitás, valamint a kapilláris és adszorpciós pórusok aránya és mennyisége jelentősen módosult.

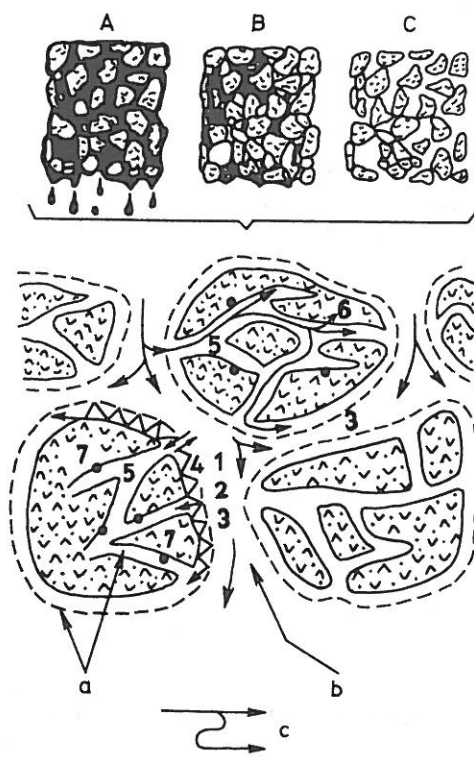
A különböző nedvességállapotú talajban lezajló anyagmozgás áttekintését segíti elő a 2. ábrán közölt vázlatos modell.

A folyékony fázis mozgása (a konvekció) az oldott anyagok elmozdulását, szétosztódását vonja maga után. Vízzel telített (kétfázisú) talajban (2. ábra a.) a gravitációs erő a 10^{-5} m-nél ($10 \mu\text{m}$ -nél) nagyobb átmérőjű pórusokban lefelé; a VK_{sz} vagy az annál kisebb nedvességtartalmú rétegekben (2. ábra b.) a párolgás — a

1.

A vizsgált talajok fontosabb

| (1) Talajtípus és minta- vétel helye | (2) Minta- vétel mély- sége, cm | pH | | CaCO_3 % | (3) K_A | (4) Összes só | (5) Humusz | (6) S- érték | (7) T- érték |
|---|---|----------------------|-------|----------------------|--------------|---------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| | | H_2O | N KCl | | | | | % | me/100 g |
| a) Humuszos homok, Órbottyán | 0—5 | 7,3 | 6,7 | 0,04 | 32,5 | 0,01 | 1,65 | 12,22 | 14,20 |
| b) Csernozjom, Debrecen | 3—8 | 6,0 | 5,4 | 0,08 | 38,0 | 0,09 | 3,11 | 21,61 | 28,27 |
| c) Réti szolonyec, Hortobágy | 8—13 | 9,7 | 7,8 | 1,70 | 34,0 | 0,24 | 1,02 | 25,97 | 26,13 |
| d) Réti talaj, Karcag | 30—35 | 8,0 | 5,7 | 0,12 | 48,0 | 0,07 | 2,24 | 29,91 | 32,17 |



2. ábra

Az iontranszport részreakcióinak sémája. A. Vízrel telített talaj. B. Szabadföldi vízkapacitásnyi nedvességi állapot. C. Holtvíztartalomig kiszáradt talaj. 1: konvekció; 2: hidrodinamikai diszperzió; 3: diffúzió a makropórusokban; 4: diffúzió az adhéziós rétegben; 5: diffúzió a szűk kapillárisokban és a mikropórusokban; 6: diffúzió a kristályrácsban; 7: adszorpció-deszorpció a szilárd fázison

táblázat

fizikai és kémiai jellemzői

| (8) Mechanikai összetétel (szemcseátmérő, mm) | | | | | | | hy |
|--|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|--------|------|
| >0,25 | 0,25— —0,05 | 0,05— —0,02 | 0,02— —0,01 | 0,01— —0,005 | 0,005— —0,002 | <0,002 | |
| % | | | | | | | |
| 49,1 | 35,1 | — | — | 8,8 | 2,8 | 4,1 | 0,99 |
| 0,8 | 12,1 | 33,5 | 12,1 | 6,8 | 7,3 | 27,4 | 2,20 |
| 1,6 | 5,6 | 34,7 | 15,3 | 3,2 | 2,4 | 37,2 | 1,46 |
| 0,8 | — | 20,2 | 20,2 | 8,8 | 5,6 | 44,4 | 3,26 |

2. táblázat

A vizsgált talajminták fizikai-vízgazdálkodási paraméterei

| (1) Talajtípus és mintavétel helye | (2) Minta- vétel mély- sége, cm | (3) Tér- forgat- tömeg, g/cm ³ | (4) K, cm/nap | (5) Ösz- szes poro- zítás | (6) VK _{max} (~ pF: 0) | (7) VK _{sz} (~ pF: 2,5) | (8) HV (~ pF: 4,2) | (9) Ka- pillá- ris | (10) Ad- szorp- ciós |
|---|--|---|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|--|-------------------------------|
| | | | | térfogat-% | | | | pórustér, az összes poro- zítás %-ában | |
| a) Humuszos homok, Órbottyán | 0–5 | 1,14 1,23 | 298,1 103,1 | 58,0 55,5 | 51,4 44,6 | 20,75 24,5 | 7,5 6,5 | 22,8 32,4 | 10,7 9,0 |
| b) Csernoz- jom, Debrecen | 3–18 | 1,09 1,39 | 13,7 0,14 | 61,1 50,4 | 50,6 43,6 | 30,3 34,6 | 15,4 20,2 | 24,4 28,5 | 20,8 33,6 |
| c) Réti szolonyec, Hortobágy | 8–13 | 1,49 1,54 | 0,005 0,0008 | 47,1 45,0 | 46,1 44,9 | 41,3 40,0 | 17,7 25,4 | 50,1 32,4 | 32,4 50,8 |
| d) Réti talaj, Karcag | 30–35 | 1,10 1,49 | 198,8 2,03 | 60,0 46,0 | 44,2 48,6 | 28,9 41,2 | 23,7 29,3 | 8,7 25,8 | 31,6 31,3 |

kapillaris pórusokban — felfelé irányuló konvekciót eredményez. Az áramló nedvesség és a vele érintkezésbe kerülő mozdulatlan talajoldat kisebb-nagyobb mértékben keveredik is, s ez az oldott anyagok eloszlását gyorsítja (*hidrodinamikai diszperzió* vagy konvektív diffúzió). Konvekció és hidrodinamikai diszperzió tehát csak mobilis

3. táblázat

A vizsgált talajok agyagfrakciójának ásványi összetétele

| (1) Talajtípus és mintavétel helye | (2) Mintavétel mélysége, cm | (3) Ásványi összetétel |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| a) Humuszos homok, Órbottyán | 0–5 | I > Kl > Kv = F |
| b) Csernozjom, Debrecen | 3–8 | I > Kl > Szm > Dkl > Ka > Kv = F |
| c) Réti szolonyec, Hortobágy | 8–13 | I > Kl = Szm* > Ka > Kv = F = Dkl |
| d) Réti talaj Karcag | 30–35 | Szm** > I > Kl > Kv ≥ F |

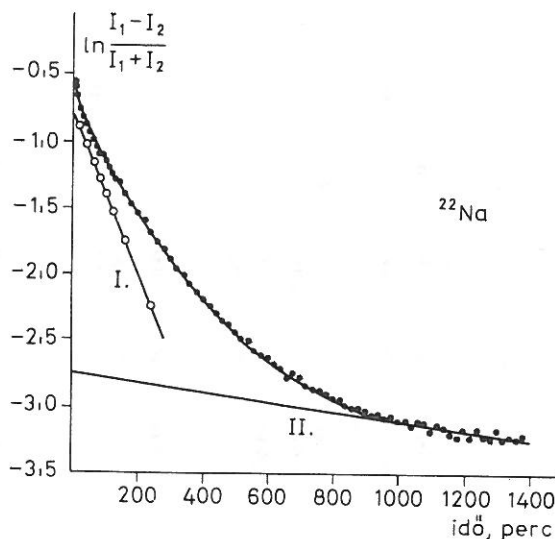
I: illit; Kl: klorit; Kv: kvarc; F: földpát; Szm: szmektit; Ka: kaolinit; Dkl: duzzadó klorit

* A szmektit nagyobb része közberetegződés formájában van jelen, a szmektit és klorit rosszul kristályosodott;

** Sok szmektit—klorit—illit közberetegződés figyelhető meg.

talajnedvesség jelenlétében lehetséges, s e közben a diffúzió transzportáló szerepe kicsi [18].

Az immobilis nedvességben, illetve a jelen kísérleteinkhez hasonló rendszerekben viszont, ahol a vízmozgás mértéke elhanyagolható, az anyagtranszport a nagyobb kapilláris pórusokban is főként diffúzió útján történik. A talajba jutott vagy mállás



3. ábra

A mérési adatok grafikus értékelése. Karbonátos humuszos homok (^{22}Na -val jelezve), Órbottyán. Nedvességtartalom: 24,3%; a minta vastagsága: 3 mm

során szabaddá vált ionok mozgására részint a tágabb kapillárisokban (ha ezek is tartalmaznak nedvességet), másrészt a Nernst-féle adhéziós folyadékhártyában s az aggregátumokon belüli mikropórusokban van lehetőség.

Kísérleteink során, a radioaktív ionok mozgását a vizsgált talajrétegekben megfelelően hosszú ideig nyomon követve kimutattuk, hogy mind a vízkapacitásnak megfelelő (VK_{sz}), mind a $0,5 \text{ VK}_{sz}$ nedvességtartalmú talajokban, a diffúzió általi iontranszport két egymástól eltérő sebességű részfolyamat eredménye. Kezdetben mind a kettő szerepet játszik, majd meghatározott idő után, amikor a gyorsabb lezajlik, egyedül a lassabb folyamat szabja meg az iontranszport sebességét (3. ábra). A 2. ábrán látható egyenesek iránytangense

$$\text{tg } \alpha_1 = \frac{D_1 \pi^2}{l^2} \quad (8.a)$$

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{D_2 \pi^2}{l^2}, \quad (8.b)$$

így — a talajminták vastagságát ismerve — a gyorsabb (I) és a lassabb (II) folyamat effektív diffúziós együtthatója (D_1, D_2) egyszerűen számítható (4. táblázat).

4. táblázat

Na⁺, Cs⁺, Ca²⁺ - és SO₄²⁻-ionok effektív diffúziós együtthatója néhány talajban, 25 °C-on

| (1) Talajtípus és mintavétel helye | (2) Mintavétel mélysége, cm | (3) Térfogatörmeg, g/cm ³ | (4) Nedvesgégtartalom, térf.-% | (5) Effektív diffúziós együttható D ($10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|---|-------|-----------------|-------|------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | | | | Na ⁺ | | Cs ⁺ | | Ca ²⁺ | | SO ₄ ²⁻ | |
| | | | | D_1 | D_2 | D_1 | D_2 | D_1 | D_2 | D_1 | D_2 |
| a) Humuszos homok, Órbottyán | 0–5 | 1,14 | 20,8* | 16000 | 530 | 6200 | — | 220 | 1,3 | 900 | 4,5 |
| | | 1,14 | 10,3** | 9800 | 190 | 1400 | 0,6 | — | 1,5 | 600 | 0,2 |
| | | 1,23 | 24,3* | 12000 | 560 | 3500 | 1,3 | 180 | 1,2 | 660 | 1,7 |
| | | 1,23 | 12,2** | 7600 | — | 1200 | 0,6 | — | 1,2 | — | — |
| b) Csernozjom, Debrecen | 3–8 | 1,09 | 30,3* | 61000 | — | 4000 | 4,9 | 1000 | 1,2 | 2600 | — |
| | | 1,09 | 15,1** | 28000 | 660 | 1300 | 1,8 | 160 | 1,0 | 530 | 2,6 |
| | | 1,39 | 34,5* | 29000 | — | 1600 | 1,5 | 750 | 1,0 | 2500 | — |
| | | 1,39 | 17,2** | 8500 | 570 | 480 | — | 120 | 0,9 | 370 | — |
| c) Réti szolonyec, Hortobágy | 8–13 | 1,49 | 41,2* | 39000 | — | 8900 | 170 | 560 | 1,8 | 3000 | — |
| | | 1,49 | 20,5** | 19000 | 60 | 1100 | 11 | 350 | 1,8 | 2100 | 7,6 |
| | | 1,54 | 40,0* | 20000 | 60 | 6300 | 100 | 760 | 1,4 | 2600 | 15 |
| | | 1,54 | 20,0** | 13000 | 70 | 1100 | 11 | 310 | 1,3 | 850 | — |
| d) Réti talaj Karcag | 30–35 | 1,10 | 28,9* | 19000 | 90 | 2900 | 10,0 | 870 | 0,9 | 1400 | 7,5 |
| | | 1,10 | 14,5** | 13000 | 120 | 1200 | 7,6 | 390 | 0,8 | 290 | 2,7 |
| | | 1,49 | 41,2* | 14000 | 90 | 1700 | 2,9 | 700 | 0,6 | 1300 | — |
| | | 1,49 | 20,5** | 10000 | 90 | 1100 | 7,0 | 300 | 0,4 | 85 | — |

* Szabadföldi vízkapacitás (VK_{sz}); ** 0,5VK_{sz}

A *gyorsabb iontranszport* — feltételezésünk szerint — az aggregátumok felületéhez tapadó adhéziós folyadékrétegben, ill. az aggregátumok közötti, részben vízzel telt kapillárisokban játszódik le. Itt az effektív diffúziós együtthatót, az (5) egyenlet szerint, az ionok vízben mért (D) diffúziós koefficiense (5. táblázat) és a megoszlási hányados (q) értéke határozza meg. Minél kisebb mértékű és minél

5. táblázat

Néhány ion diffúziós koefficiense 25 °C-on, végtelen hígítású oldatban [15]

| (1) Ion | $D[10^{-14} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ |
|-------------------------------|--|
| Na ⁺ | 135 000 |
| K ⁺ | 198 000 |
| Ca ²⁺ | 78 000 |
| Cl ⁻ | 203 000 |
| SO ₄ ²⁻ | 108 000 |

gyengébb az ionok adszorpciója, annál kisebb a q , és — egyébként azonos körülmények között — annál nagyobb lesz a D_{eff} . Mivel az aggregátumok és a tágabb kapillárisok fajlagos felülete s a szorpcióra képes felületi aktív helyek száma viszonylag csekély, az oldat—felület arány pedig relatíve nagy, a q értéke kicsi. Ezért nagyobb D_1 . Ez leginkább akkor jut kifejezésre, ha a talaj funkciós csoportjai és az adott ion között nincs erős kölcsönhatás (pl. Na⁺ esetén).

A szűk kapillárisokban és a mikropórusokban viszonylag nagy a szilárd fázis felülete és töltéssűrűsége, a felületegységre jutó oldattérfogat viszont jóval kisebb, mint az előzőleg említett diffúziós térben. Következésképpen lényegesen nagyobb a szorpció lehetősége, és jelentősen nő a megoszlási hányados. Ráadásul az ionok itt többnyire csak kényszerpályákon, labirintusokban haladhatnak, ami az egyirányú anyagmozgás sebességét még jobban csökkenti. A *lassabb folyamatban* ezért

$$D_2 = f \cdot \frac{D}{1 + q}, \quad (9)$$

ahol f = a labirintusfaktor; q' = a lassú szakaszra jellemző megoszlási együttható.

A fentiekkel összhangban az ionok abszolút és relatív mozgékonyságát adszorpcióképességük, a kötőhelyek mennyisége és minősége, az adszorbens kation-összetétele, szerkezete, ill. a specifikus adszorpció és a komplexképződés döntően befolyásolja. Ezért nemcsak a különböző minőségű ionok effektív diffúziós együtthatója, hanem ugyanazon ion különböző talajokon, illetve körülmények között (nedvességtartalom, tömődöttség stb. esetén) mért D_{eff} értékei is jelentősen változhatnak.

A vizsgált rendszerekben a Na⁺, Cs⁺, Ca²⁺ és SO₄²⁻ mozgására jellemző effektív diffúziós koefficienseket a 4. táblázatban összesítettük. Az adatok alapján kitűnik, hogy

- a gyorsabb folyamat effektív diffúziós együtthatója két-három nagyságrenddel nagyobb, mint a lassú folyamaté;
- egy-egy talajnál, lazább állapot (kisebb térfogattömeg) és nagyobb víztartalom esetén, mind a két részfolyamatban gyorsabb az ionok diffúziós mozgása;
- a talaj száradásakor a gyorsabb szakaszra jellemző D_1 általában nagyobb mértékben csökkent, mint a D_2 .

A tanulmányozott esetekben az ionok diffúziós együtthatója a gyorsabb folyamatban a következő sorrendben változott: $\text{Na}^+ \gg \text{Cs}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$. A lassú mozgás szakaszában viszont a talaj anyagi minőségétől, tömödöttségétől és nedvességétől függően módosult a sorrend.

A Na-ionok D_1 -értéke $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ nagyságrendű, a legnagyobbak a csernozjom talajban, legkisebbnek pedig a kis (10% körüli) nedvességtartalmú, tömödött homoktalajban adódott. A D_2 lényegesen (két-három nagyságrenddel) kisebb, s a csernozjom talajban mintegy 10-szerese a réti szolonyec B_1 -szintjében, és 6–7-szerese a réti talajban mért értéknek.

A Cs^+ effektív diffúziós együtthatója a gyorsabb szakaszban általában egy nagyságrenddel kisebb a Na^+ -énál. A D_2 pedig a talaj fizikai és kémiai tulajdonságaitól, nedvességállapotától függően jelentősen változott.

A SO_4^{2-} diffúziósebessége a gyorsabb szakaszban lényegesen kisebb volt, mint a Cs^+ -ioné, a lassú szakaszban viszont egyes talajoknál ahhoz hasonló, más esetekben pedig jóval kisebb mértékűnek mutatkozott.

A Ca^{2+} -ionok D_1 -értéke a gyorsabb folyamatban, minden mintánál egy-két nagyságrenddel alatta maradt a többi vizsgált kationénak. A D_1 a karbonátos humuszos homokban, a D_2 pedig a réti talajban volt a legkisebb.

Eredményeink rámutatnak arra, hogy hasonló körülmények között a Ca^{2+} , Cs^+ és a SO_4^{2-} jóval lassabban mozog, mint a Na^+ -ion. A Cs^+ -ion lassú mozgása elsősorban az agyagásványok általi specifikus adszorpciójával, a SO_4^{2-} gyengébb mobilitása pedig a méretével összefüggő kis mozgékonyásával és esetleges specifikus adszorpciójával értelmezhető. A Ca^{2+} esetében a kisebb abszolút mozgékonyágon kívül a szerves Ca-komplexek képződése, illetve meszes talajnál a CaCO_3 jelenléte is szerepet játszhatott. A CaCO_3 -szemcsék felületén, ugyanis (^{45}Ca)—(Ca) heterogén izotópcseré is létrejön, így a mért adatok a CaCO_3 -szemcsékben az igen lassú és a talajoldatban lejátszódott gyorsabb diffúzióval együtt jellemzik [4, 7, 14, 17].

Összefoglalás

Különböző nedvességtartalmú és térfogattömegű karbonátos homok-, csernozjom, réti szolonyec és réti talajban vizsgáltuk a Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} és SO_4^{2-} transzportját sugárabszorpció módszerrel, ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{45}Ca , ^{35}S alkalmazásával.

A szorpció és a diffúzió eredményeként jelentkező effektív diffúziós együtthatók (D_{eff}) értékelése alapján kimutattuk, hogy meghatározott idő után az iontranszportban egy gyorsabb és egy lassabb folyamatot lehet elkülöníteni. Megkíséreltük a két folyamat közelítő értelmezését, a 3. ábra, ill. a (3), (5) és (9) összefüggés figyelembe vételével.

A vizsgált rendszerekben a négy ion effektív diffúziós együtthatójának értéke a gyorsabb folyamatnál nagyságrendekkel magasabb volt, mint a lassú szakaszban, s a



sorrendben csökkent. A lassú iontranszportra jellemző koeficiensek értéke viszont — a talaj anyagi minőségétől, tömödöttségétől és nedvességtartalmától függően — több esetben a fenti rangsorolástól eltérően alakult. A Ca^{2+} -, Cs^+ - és a SO_4^{2-} -ionok mozgásában specifikus kölcsönhatások is szerepet játszottak.

Rámutattunk, hogy egy-egy talaj lazább állapotában és nagyobb víztartalom esetén mindkét részfolyamatban gyorsul az ionok diffúziós mozgása. A talaj száradásakor a gyorsabb szakaszra jellemző együttható (D_1) általában nagyobb mértékben csökkent, mint a D_2 .

Irodalom

- [1] BALIGAR, V. C. & BARBER, S. A.: Potassium and rubidium adsorption and diffusion in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**. 251—254. 1978.
- [2] BRESLER, E.: Solute movement in soils. In: *Ecological studies. Analysis and synthesis.* (Ed.: YARON, B. et al.) 72—83. Springer. Berlin. 1973.
- [3] BRILLING, I. A.: Ob ionnom obmehe v glinah v proceszsze diffuzionnogo prodvizsenija szolej. *Vesztn. Moszk. Univ.* (5) 62—68. 1965.
- [4] CHAO, T. T., HARWARD, M. E. & FANG, S. C.: Exchange reactions between hydroxyl and sulfate ions in soils. *Soil Sci.* **99**. 104—108. 1965.
- [5] CSERNOV, V. A.: Kolicsestvennue zakonomernosztii diffuzii anionov v pocsvah. *Trudi pocsv. Inszt. im. Dokucsaeva.* **20**. 224—245. 1939.
- [6] *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.* (Ed.: RICHARDS, L. A.) USDA Handbook No. 60. USDA. Washington D. C. 1954.
- [7] FRANK, PH. & MISES, R.: *Die Differential- und Integralgleichung der Mechanik und Physik.* Dower Publications, Inc. New York. 1951.
- [8] GREENLAND, D. J. & HAYES, M. H. B.: *The chemistry of soil processes.* John Wiley and Sons. New York. 1981.
- [9] JOST, W.: *Diffusion in solids, liquids, gases.* Academic Press. New York. 1952.
- [10] KRJUKOV, S. N. & ZSUKOVICKIJ, A. A.: Metod opredelnija koeficientov diffuzii. *Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR.* **90**. 379—382. 1953.
- [11] LAPIDUS, L. & AMUNDSON, N. R.: Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* **56**. 984—988. 1952.
- [12] MEL'NIKOVA, M. K. & GRIGORJEV, B. N.: Diffuzija ionov klora v pocsvah ranzogo mechanicszeszkogo szosztava pri raznoj vlaznoszti i plotnoszti. In: *Radioaktivnue izotopi v pocsvah i rasztenijah. Szbornik trudov po agronomicszeszkoi fizike.* (Ed.: MEL'NIKOVA, M. K.) 82—93. Kolosz. Leningrád. 1969.
- [13] NYE, P. H.: Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. *Adv. Agron.* **31**. 225—271. 1979.
- [14] PARFITT, R. L. & SMART, R. ST. C.: The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**. 48—50. 1978.
- [15] PARSONS, R.: *Handbook of electrochemical constants.* Butterworth. London. 1959.
- [16] PORTER, L. K. et al.: Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* **24**. 460—463. 1960.

- [17] RAJAN, S. S. S.: Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 39—44. 1978.
- [18] ROSE, D. A.: Some aspects of the hydrodynamic dispersion of solutes in porous materials. *J. Soil Sci.* **24**, 284—295. 1973.
- [19] Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. (Szerk.: BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J.) Mezőgazd. Kiadó. Budapest, 1961.
- [20] A talaj fizikai és vízgazdálkodási tulajdonságainak vizsgálata. MSz-08 0205-1978. MÉM Ágazati Szabvány.
- [21] VARRÓ T. & GELENCSE J.: Iontranszport tanulmányozása különféle talajfajtákban sugárszorpciós módszerrel. *Izotóptechnika*. **26**, (1) 18—25. 1983.
- [22] VARRÓ T., GELENCSE J. & MÁDI I.: Ipari bentonitokban és termőtalajokban végbemenő iontranszport-folyamatok tanulmányozása sugárszorpciós módszerrel. *Izotóptechnika*. **21**, 265—274. 1978.
- [23] VARRÓ T., MÁDI I. & SOMOGYI GY.: Transzportfolyamatok vizsgálata membránrendszerekben radioaktív indikációs módszerrel. I. *Magyar Kémiai Folyóirat*. **87**, 441—450. 1981.
- [24] WARNEKE, D. D. & BARBER, S. A.: Diffusion of zinc in soil. I. The influence of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**, 39—42. 1972.

Érkezett: 1985. január 16.

Ion Transport in Soils of Different Moisture Content and Porosity

T. VARRÓ, G. FILEP and M. RÉDLY

L. Kossuth University, Debrecen; University of Agrarian Sciences, Debrecen; Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The transport of Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions was studied in sandy, chernozem, meadow solonetz and meadow soils at different moisture content and bulk density levels, using ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{45}Ca , ^{35}S radioabsorption method.

The evaluation of effective diffusion coefficients (D_{eff}) obtained as result of sorption and diffusion shows that, after a certain time period, a faster (I) and a slower (II) process can be distinguished in the ion transport. The approximative evaluation of the two processes was carried out by taking Fig. 3, and Eqs. (3), (5), and (9), respectively, into consideration.

The values of effective diffusion coefficients for the four ions were higher at the faster process than at the slower one by an order of magnitude, and decreased in the following sequence;

$$\text{Na}^+ \gg \text{Cs}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}.$$

However, the values of coefficients characteristic of the slower ion transport do not follow the same order in some cases, depending on the composition, compaction, and moisture content of the soil. The movement of Ca^{2+} , Cs^+ , and SO_4^{2-} ions is affected also by specific interactions. It has been found that at lower bulk density and higher moisture content the rate of diffusion movement of ions is higher in both part processes. The decrease of the coefficient values characteristic of the faster process (D_1) was more pronounced with decreasing moisture content than that of the slower process (D_2).

Table 1. Selected physical and chemical characteristics of the studied soils. (1) Soil type and sampling site. a) Humous sand; b) chernozem; c) meadow solonetz; d) meadow soil. (2) Sampling depth, cm. (3) Upper limit of plasticity. (4) Total salt content, %. (5) Organic matter content, %. (6) The sum of exchangeable metal cations ("S" value); (7) CEC, meq/100 g. (8) Texture (particle size diameter in mm), %.

Table 2. The hydro-physical parameters of the studied samples. For (1) and (2) see Table 1. (3) Bulk density, g/cm³. (4) Hydraulic conductivity, K cm/day. (5) Total porosity, volume percentage. (6) Total water capacity. (7) Field capacity. (8) Wilting point, volume percentage. (9) Capillary pore space and (10) adsorption pore space, as % of total porosity.

Table 3. The mineral composition of the clay fraction of the studied soils. For (1) and (2) see Table 1. (3) Mineral composition. I: illite; Kl: chlorite, Kv: quartz; F: feldspars; Szm: smectites; Ka: Kaolinite; DKl: swelling chlorite; * The greater proportion of smectite appears in interstratified form. Smectite and chlorite are poorly crystallized. ** A lot of smectite-chlorite-illite interstratification can be observed.

Table 4. The effective diffusion coefficient values of Na⁺, Cs⁺, Ca²⁺ and SO₄²⁻ ions in some soils at 25 °C. For (1) and (2) see Table 1. (3) Bulk density, g/cm³. (4) Moisture content, volume percentage. (5) Effective diffusion coefficient, D[10⁻¹⁴ · m² · sec⁻¹]. * Field capacity (VK_{sz}); ** 0,5VK_{sz}.

Table 5. The diffusion coefficient of some ions at 25 °C in solution of infinite dilution [15]. (1) Ion.

Fig. 1. The principle of measurement. 1; soil sample; 2: soil layer labelled with radioactive isotope; 3: direction of mass flow; M₁ and M₂: β-scintillation crystals.

Fig. 2. The scheme of the part reactions of ion transport. A. Water saturated soil. B. Moisture content corresponding to field capacity. C. Moisture content at wilting point. 1: convection; 2: hydrodynamical dispersion; 3: diffusion in macropores; 4: diffusion in the adhesive layer; 5: diffusion in narrow capillaries and micropores; 6: diffusion in the crystal lattice; 7: adsorption-desorption on the solid phase. a) immobile moisture; b) mobile moisture; c) labyrinth effect.

Fig. 3. Graphical evaluation of the measured data. Calcareous humous sand, Órbottyán (labelled with ²²Na). Moisture content: 24,3%, thickness of the sample: 3 mm.

Ionentransport in Böden von verschiedener Porosität und Feuchtigkeit

T. VARRÓ, GY. FILEP und M. RÉDLY

Isotopen- und Kolloidchemisches Laboratorium der Universität „Kossuth Lajos“ zu Debrecen; Agrarwissenschaftliche Universität zu Debrecen und Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

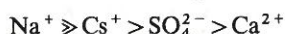
Zusammenfassung

Es wurden in karbonathaltigen Sand, Tschernosemboden, Wiesensolonetz und Wiesenboden von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt und unterschiedlicher Lagerdichte der Transport von Na⁺, Cs⁺, Ca²⁺ und SO₄²⁻ Ionen mit der Strahlenabsorptionsmethode mit Hilfe von ²²Na ¹³⁷Cs, ⁴⁵Ca und ³⁵S untersucht.

Aufgrund der Auswertung der infolge von Sorption und Diffusion auftretenden effektiven Diffusionskoeffizienten (*D_{eff}*) konnten wir feststellen, dass sich im Ionentransport nach einer

bestimmten Zeit ein rascherer (I) und ein langsamerer (II) Vorgang isolieren lässt. Wir haben versucht, die beiden Vorgänge annähernd zu deuten und dabei Abb. 3. bzw. die Zusammenhänge (3), (5) und (9) in Betracht genommen.

In den untersuchten Systemen war der Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten der 4 Ionen bei dem rascheren Ablauf des Vorganges um Grössenordnungen höher als derjenige in dem langsameren Ablauf, und hat in der Reihenfolge von



abgenommen. Der Wert der den langsameren Ionentransport kennzeichnenden Koeffizienten hingegen gestaltete sich — in Abhängigkeit von der materiellen Beschaffenheit, der Verdichtung und dem Feuchtigkeitsgehalt der Böden — in mehreren Fällen abweichend von dieser Reihenfolge. In der Weiterbewegung der Ca^{2+} -, Cs^+ - und SO_4^{2-} -Ionen haben spezifische Wechselwirkungen auch eine Rolle gespielt.

Wir haben darauf hingewiesen, dass bei einem lockereren Zustand und höheren Feuchtigkeitsgehalt des Bodens die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in beiden Teilvorgängen zunimmt. Bei Austrocknen des Bodens nimmt der für die schnellere Phase kennzeichnende Koeffizient (D_1) im allgemeinen in stärkerem Masse ab als D_2 .

Tab. 1. Wichtigere physikalische und chemische Kennwerte der untersuchten Böden. (1) Bodentyp und Ort der Probenahme. a) Humoser Sand; b) Tschernosemboden; c) Wiesensole; d) Wiesenboden. (2) Tiefe der Probenahme, cm. (3) Bindigkeitszahl nach Arany. (4) Gesamter Salzgehalt, %. (5) Humus, %. (6) S-Wert (Summe der austauschbaren Kationen); (7) T-Wert (Kationenaustauschkapazität), mval/100 g Boden. (8) Körnung (Körnchendurchmesser, mm), %.

Tab. 2. Physikalische Wasserhaushaltsparameter der Bodenproben. (1) und (2): s. Tab. 1. (3) Lagerdichte, g/cm³. (4) Hydraulische Leitfähigkeit, cm/Tag. (5) Gesamte Porosität, Vol. %. (6) Maximale Wasserkapazität. (7) Feldkapazität. (8) Permanenter Welkepunkt, Vol. %. (9) Kapillarporenvolumen und (10) Adsorptionsporenvolumen in % der gesamten Porosität.

Tab. 3. Mineralogische Zusammensetzung der Tonfraktionen der Versuchsböden. (1) und (2): s. Tab. 1. (3) Mineralogische Zusammensetzung: I: Illite; Kl: Chlorite; Kv: Quarz; F: Feldspate; Szm: Smectite; Ka: Kaolinit; DKl: quellende Chlorite, * Die Smectite kommen grösstenteils in der Form von Zwischenlagerungen vor. Smectite und Chlorite bilden unvollkommene Kristalle. ** Viele Smectite-Chlorit-Illit-Zwischenlagerungen können beobachtet werden.

Tab. 4. Effektive Diffusionskoeffizienten der Na^+ -, Cs^+ -, Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen in einigen Böden bei 25 °C. (1) und (2): s. Tab. 1. (3) Lagerungsdichte, g/cm³. (4) Feuchtigkeitsgehalt, Vol. %. (5) Effektiver Diffusionskoeffizient, D , [$10^{-14} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]. * Feldkapazität (VK_{sz}); ** $0,5\text{VK}_{sz}$.

Tab. 5. Diffusionskoeffizienten einiger Ionen bei 25 °C in äusserst verdünnten Lösungen [15]. (1) Ionen.

Abb. 1. Messprinzip. 1: Bodenprobe; 2: Bodenschichte, durch einen radioaktiven Isotopen markiert; 3: Richtung der Materialbewegung; M_1 und M_2 : Scintillationsmesseinrichtung.

Abb. 2. Schema der Teilreaktionen des Ionentransportes. A. Mit Wasser gesättigter Boden. B. Der Feuchtigkeitsgehalt entspricht der Feldkapazität. C. Bis zum Welkepunkt ausgetrockneter Boden. 1: Konvektion; 2: hydrodynamische Dispersion; 3: Diffusion in den Makroporen; 4: Diffusion in der Adhesionsschicht; 5: Diffusion in den engen Kapillaren und in den Mikroporen; 6: Diffusion im Kristallgitter; 7: Adsorption-Desorption an der festen Phase. a) Immobile Feuchtigkeit; b) Mobile Feuchtigkeit; c) Labyrinthwirkung.

Abb. 3. Graphische Auswertung der Messergebnisse. Karbonathaltiger humoser Sand (markiert durch ^{22}Na), Örbottyán. Feuchtigkeitsgehalt: 24,3%; Dicke der Probe: 3 mm.

Перенос ионов в почвах с различной порозностью и влажностью

Т. ВАРРО, Д. ФИЛЭП и М. РЭДЛИ

Лаборатория изотопов и коллоидной химии Университета им. Л. Кошута, Дебрецен; Аграрный Университет, Дебрецен; Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт

Резюме

Методом абсорбции излучения, применяя ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{45}Ca и ^{35}S изучили перенос ионов Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} в карбонатном песке, черноземе, луговом солонце и лугской почве с различной порозностью и влажностью.

Исходя из оценки эффективного коэффициента диффузии (D_{eff}) проявляющегося как результат сорбции и диффузии, показали, что через определенное время в переносе ионов можно выделить более быстрый (I) и более медленный (II) процессы. Провели приближенную оценку этих двух процессов, учитывая рис. 3. и зависимости (3), (5) и (9).

В изученных системах величина эффективного коэффициента диффузии 4-х ионов при прохождении быстрого процесса была на несколько порядков выше, чем в медленном процессе и изменялась в следующем порядке ионов: $\text{Na}^+ \gg \text{Cs}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$. Величины коэффициентов, характеризующих медленный процесс, в зависимости от качества материала почв, плотности и влажности во многих случаях складывались отлично от вышеуказанного порядка. В переносе ионов Ca^{2+} , Cs^+ и SO_4^{2-} играют роль и специфические взаимодействия.

Показали, что в более рыхлых и влажных почвах диффузионное передвижение ионов в обоих процессах ускоряется. При высыхании почв коэффициент (D_1), характерный для более быстрой стадии, обычно снижается в более значительной мере, чем (D_2).

Табл. 1. Наиболее важные физические и химические свойства почв. (1) Тип почвы и место взятия образцов. а) Гумусированный песок; б) чернозем; в) луговой солонец; д) луговая почва. (2) Глубина взятия образцов в см. (3) Связность по Арань. (4) Общее содержание солей, %. (5) Гумус в %. (6) Величина- S (сумма обменных катионов). (7) Величина-Т (ёмкость катионного обмена), мэкв 100 г почвы. (8) Механический состав (диаметр частичек в мм), %.

Табл. 2. Водно-физические параметры изученных образцов. (1) и (2) смотри в таблице 1. (3) Объемная масса, г/см³. (4) Гидравлическая проводимость, см/день. (5) Общая порозность, объемные проценты. (6) Максимальная влагоемкость. (7) Полевая влагоемкость. (8) Мёртвый запас воды. (9) Капиллярная порозность и (10) поры адсорбции в %-ах от общей порозности.

Табл. 3. Минералогический состав глинистой фракции изученных почв. (1) и (2) смотри в таблице 1. (3) Минералогический состав: I: иллит; Kl: хлорит; Kv: кварц; F: полевой шпат; Szm: смектит; Ka: каолинит; DKl: набухающий хлорит.* Большая часть смектита находится в переслоенной форме, смектит и хлорит плохо кристаллизованы; **Наблюдается много переслоенных смектита-хлорита-иллита.

Табл. 4. Эффективные диффузионные коэффициенты ионов Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} и SO_4^{2-} в некоторых почвах, при температуре 25 °C. (1) и (2) смотри в таблице 1. (3) Объемная масса, г/см³. (4) Влажность в объемных процентах. (5) Эффективный коэффициент диффузии, D [10⁻¹⁴ · м² · с⁻¹]. *Полевая влагоемкость (VK_{sz}); **0,5 от VK_{sz} .

Табл. 5. Коэффициенты диффузии некоторых ионов при температуре 25 °C в бесконечно разбавленных растворах [15]. (1) Ион.

Рис. 1. Принципы измерения. 1: почвенный образец; 2: слой почвы меченный радиоактивным изотопом; 3: направление движения вещества; M_1 и M_2 : сцинтилляционный измеритель.

Рис. 2. Схема частных реакций переноса ионов. А. Почва насыщенная водой. В. Почва насыщенная до полевой влагоемкости. С. Почва высохшая до мертвого запаса воды. 1: конвекция; 2: гидродинамическая дисперсия; 3: диффузия в макропорах; 4: диффузия в адгезионном слое; 5: диффузия в узких капиллярах и в микропорах; 6: диффузия в кристаллической решетке; 7: адсорбция-десорбция в твердой фазе; а) связанная влажность; б) подвижная влажность; с) влияние лабиринта.

Рис. 3. Графическая оценка данных измерения. Карбонатный гумусированный песок (меченный ^{22}Na), Эрботтян. Влажность: 24,3%; толщина образца: 3 мм.